

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-145185

(43)Date of publication of application : 19.05.1992

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C08G 59/20
C08L 63/00

(21)Application number : 02-268833

(71)Applicant : SUNSTAR ENG INC

(22)Date of filing : 05.10.1990

(72)Inventor : SAITO ATSUSHI
OGURI YASUHIRO

(54) STRUCTURAL ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject one-pack type thermally curable adhesive exhibiting high peel strength even in cold district by compounding a latent curing agent to an epoxy resin component composed of a urethane-modified epoxy resin and a rubber-modified epoxy resin, etc.

CONSTITUTION: The objective adhesive is produced by compounding (A) a latent curing agent selected from dicyandiamide, isophthalic acid dihydrazide, melamine derivative, etc., to (B) an epoxy resin component composed of (i) 50-80wt.% of a urethane-modified epoxy resin produced by reacting a polyether triol with a polyisocyanate compound and reacting the resultant urethane prepolymer having terminal isocyanate group with an epoxy resin having one or more hydroxyl groups, (ii) 10-40wt.% of a rubber-modified epoxy resin produced by reacting acrylonitrile-butadiene rubber or rubber particle with a bisphenol epoxy resin and (iii) the remaining part of a bisphenol F epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

DERWENT-ACC-NO: 1992-214355

DERWENT-WEEK: 199750

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive prodn. for structures in car body assembly line
- by compounding epoxy! resin comprising urethane
modified, rubber modified, and bisphenol F epoxy! resins
with curing agent

PATENT-ASSIGNEE: SANSUTA GIKEN KK[SANSN]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0268833 (October 5, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 04145185 A	May 19, 1992	N/A	004	C09J 163/00
JP 2675188 B2	November 12, 1997	N/A	004	C09J 163/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04145185A	N/A	1990JP0268833	October 5, 1990
JP 2675188B2	N/A	1990JP0268833	October 5, 1990
JP 2675188B2	Previous Publ.	JP 4145185	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/20, C08L063/00, C09J163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04145185A

BASIC-ABSTRACT:

A new adhesive is obtd. by compounding epoxy resin component comprising (a) 50-80 wt.% urethane-modified epoxy resin obtd. by reacting terminal isocyanate gp.-contg. urethane prepolymer formed by reaction of polyether triol with a polyisocyanate compound, with an epoxy resin having at least one hydroxyl group in the molecule, (b) 10-40 wt.% rubber-modified epoxy resin obtd. by reaction of acrylonitrile-butadiene rubber or rubber particles with bisphenol epoxy resin and (c) the rest of the bisphenol F epoxy resin, with (d) potential curing agent. The compounding ratio of the epoxy resin component to the potential curing agent is epoxy resin component/potential curing agent = 100 wt. pts./ 5 - 15 wt. pts..

USE/ADVANTAGE - The adhesive is a kind of one-pack thermosetting adhesive and is used for the weld bonding engineering method in the car body assembly line. Adhesive has excellent adhesive peeling strength, in partic. in a very cold environme

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ADHESIVE PRODUCE STRUCTURE CAR BODY ASSEMBLE LINE COMPOUND
POLYEPOXIDE RESIN COMPRISE URETHNE MODIFIED RUBBER MODIFIED
BISPHENOL POLYEPOXIDE RESIN CURE AGENT

DERWENT-CLASS: A28 A81 G03

CPI-CODES: A04-B04; A05-A01E3; A05-A02; A05-G03; A07-A04A; A07-A04E; A08-C01;
A08-D01; A10-E01; A10-E24; A12-T02; G03-B02B; G03-B02E2; G03-B02E4;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1278U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0013 0037 0060 0218 0219 0229 0231 0376 0377 0405 1095 1096

AN 1992:614176 CAPLUS
 DN 117:214176
 ED Entered STN: 28 Nov 1992
 TI Epoxy resin automotive structural adhesives for weld bonding
 IN Saito, Atsushi; Oguri, Yasuhiro
 PA Sunstar Engineering, Inc., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09J163-00
 ICS C08G059-20; C08L063-00
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 55

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 04145185	A2	19920519	JP 1990-268833	19901005 <--
PRAI JP 1990-268833		19901005		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 04145185	ICM	C09J163-00
	ICS	C08G059-20; C08L063-00
	IPCI	C09J0163-00 [ICM,5]; C08G0059-20 [ICS,5]; C08L0063-00 [ICS,5]

(AB) The title adhesives with good bonding strength at low temperature comprise (A) epoxy resin compns. containing 5-80% polyurethane-modified epoxy resins prepared

by reacting epoxy resins contg ≥ 1 OH group with isocyanate-terminated urethane prepolymers obtained by reacting polyether triols and polyisocyanates, 10-40% rubber-modified epoxy resins prepared by reacting bisphenol epoxy resins and acrylonitrile-butadiene rubbers or rubber particles, and balance bisphenol F epoxy resins and (B) latent hardeners. Thus, stirring a mixture of 100 parts polypropylene glycol glycerol ether and 118 parts TDI at 80° for 4 h gave a prepolymer, 25 parts of which was reacted with 100 parts bisphenol A diglycidyl ether to give a polymer (I). A composition containing I 50, Lacstar 6541G

(carboxylated

nitrile rubber)-modified Epikote 807 40, Epikote 807 10, dicyandiamide 5, imidazole 3, and CaCO₃ 50 parts was sandwiched with degreased steel plates, pressed, and cured at 180° for 20 min to give a test piece with 90° peel strength 29.9 kg/25-mm at 20° and 24.0 kg/25-mm at -30°.

ST epoxy structural adhesive; rubber modified epoxy polyurethane adhesive

IT Epoxy resins, uses

RL: USES (Uses)

(bisphenol F-based, adhesive compns., containing rubbers and polyurethanes and hardeners, for weld bonding of automotive parts)

IT Rubber, nitrile, compounds

RL: USES (Uses)

(carboxy-containing, reaction products, with epoxy resins, Lacstar 6541G, adhesive compns., containing polyurethanes and hardeners, for automotive parts)

IT Urethane polymers, uses

RL: USES (Uses)

(epoxy, adhesive compns., containing rubber and bisphenol F epoxy resins and hardeners, for weld bonding of automotive parts)

IT Crosslinking agents

Crosslinking catalysts

(latent, polyurethane-epoxy-rubber adhesive compns. containing, for weld bonding of automotive parts)

IT Epoxy resins, uses

RL: USES (Uses)

(polyurethane-, adhesive compns., containing rubber and bisphenol F epoxy resins and hardeners, for weld bonding of automotive parts)

IT Adhesives
 (structural, rubber- and polyurethane-modified epoxy resins, for automobiles)

IT 58421-55-9, Epikote 807
 RL: USES (Uses)
 (adhesive compns., containing rubbers and polyurethanes and hardeners, for weld bonding of automotive parts)

IT 461-58-5
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (crosslinking agents, polyurethane-epoxy-rubber adhesive compns. containing, for weld bonding of automotive parts)

IT 12597-69-2, Steel, uses
 RL: USES (Uses)
 (plates, polyurethane-epoxy-rubber adhesive compns. for)

IT 58421-55-9DP, Epikote 807, reaction products with carboxylated nitrile rubber
 RL: PREP (Preparation)
 (preparation of, adhesive compns., containing epoxy resins and hardeners, for weld bonding of automotive parts)

IT 144441-17-8P
 RL: PREP (Preparation)
 (preparation of, adhesive compns., containing rubber and bisphenol F epoxy resins and hardeners, for weld bonding of automotive parts)

IT 9003-18-3
 RL: USES (Uses)
 (rubber, carboxy-containing, reaction products, with epoxy resins, Lacstar 6541G, adhesive compns., containing polyurethanes and hardeners, for automotive parts)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-145185

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月19日

C 09 J 163/00

JFM

8416-4J

C 08 G 59/20

NHS

8416-4J

C 08 L 63/00

NJW

8416-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 構造用接着剤

⑮ 特 願 平2-268833

⑯ 出 願 平2(1990)10月5日

⑰ 発 明 者 齊 藤 淳 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内

⑱ 発 明 者 大 栗 靖 弘 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内

⑲ 出 願 人 サンスター技研株式会 大阪府高槻市明田町7番1号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

構造用接着剤

2. 特許請求の範囲

1. (a) ポリエーテルトリオールとポリイソシアネート化合物を反応せしめた末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有するエポキシ樹脂を反応せしめたウレタン変性エポキシ樹脂50～80重量%、

(b) アクリロニトリル-ブタジエンゴム乃至ゴム粒子とビスフェノール型エポキシ樹脂を反応せしめたゴム変性エポキシ樹脂10～40重量%および

(c) 残量のビスフェノールF型エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂成分に、

(d) 潜在性硬化剤を配合したことを特徴とする構造用接着剤。

2. エポキシ樹脂成分100重量部に対し5～15重量部の潜在性硬化剤を配合した請求項第1

項記載の構造用接着剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は構造用接着剤、更に詳しくは、たとえば自動車の車体組立ラインにおけるウエルドボンディング工法に適用しうる一液熱硬化性の接着剤であって、特に寒冷地においても優れた接着剥離強度を発揮する構造用接着剤に関する。

従来技術と発明が解決しようとする課題

自動車の車体組立ラインにおいて、車体構造の剛性向上、制振性付与のため接着剤接合とスポット溶接を併用するウエルドボンディング工法が行なわれており、これには通常、エポキシ樹脂系の構造用接着剤が採用されている。

しかしながら、自動車の走行環境において、温暖乃至熱帯地での接着剥離強度に特に問題はないが、-10～-30℃もしくはそれ以下の寒冷地で走行した場合、接着剥離強度が極端に低下し、実用上問題であった。

課題を解決するための手段

本発明者らは、かかる問題に対処しうるエポキシ樹脂系の構造用接着剤について鋭意検討を進めたところ、特定3種のエポキシ樹脂成分を組合せ、これに潜在性硬化剤を配合すれば、所望の構造用接着剤が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

- (a) ポリエーテルトリオールとポリイソシアネート化合物を反応せしめた末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有するエポキシ樹脂を反応せしめたウレタン変性エポキシ樹脂50～80% (重量%、以下同様)、
- (b) アクリロニトリル-ブタジエンゴム乃至ゴム粒子とビスフェノール型エポキシ樹脂を反応せしめたゴム変性エポキシ樹脂10～40%および
- (c) 残量のビスフェノールF型エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂成分に、
- (d) 潜在性硬化剤

例えばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2,4,4'-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,6-ヘキサジイソシアネート(HDI)、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル2,6-シクロヘキサジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、 α -フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネート、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン等が挙げられる。

を配合したことを特徴とする構造用接着剤を提供するものである。

本発明において上記(a)成分のウレタン変性エポキシ樹脂は、ポリエーテルトリオールに過剰量のポリイソシアネート化合物を反応せしめ末端に遊離のイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマー(以下、末端NCOプレポリマーと称す)を得、これに1分子中に少なくとも1個の水酸基を有するエポキシ樹脂(以下、OHエポキシ樹脂と称す)を反応せしめることにより製造される。

上記ポリエーテルトリオール(すなわち、ポリオキシアリキレンエーテルトリオール)は、活性水素3個を有する低分子量活性水素化合物(たとえば、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオールなどのトリオール類)の1種または2種以上の存在下にプロピレンオキサイドおよびエチレンオキサイドを開環重合させて得られるランダムまたはブロック共重合体のポリオキシエチレン-プロピレントリオールである。

上記ポリイソシアネート化合物としては、たと

えばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2,4,4'-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,6-ヘキサジイソシアネート(HDI)、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル2,6-シクロヘキサジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、 α -フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネート、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン等が挙げられる。

上記OHエポキシ樹脂としては、たとえば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]のジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

上記ポリエーテルトリオールとポリイソシアネート化合物の反応に際し、通常両者の比率を前者の水酸基に対し後者のイソシアネート基が1.2～3当量となるように設定し、窒素雰囲気下温度60～120℃、1～6時間の条件下で反応を行えばよい。また上記末端NCOプレポリマーとOHエポキシ樹脂の反応に際し、通常両者の比率を前者のイソシアネート基に対し後者の水酸基が等量乃至それ以上(好ましくは2～5当量)となるように設定し、温度80～110℃でイソシアネー

ト基と水酸基の反応が完結するまで反応を続ける。

本発明において上記(b)成分のゴム変性エポキシ樹脂は、アクリロニトリル-ブタジエンゴム乃至ゴム粒子とビスフェノール型エポキシ樹脂を1:5~4:1、好ましくは1:3~3:2の重量比で配合し、80~180℃の温度で反応させることにより製造される。

上記アクリロニトリル-ブタジエンゴム乃至ゴム粒子としては、1分子当り平均1.5~2.5個のカルボキシル基が主鎖骨格に対しペンダント状に結合した、分子量2000~6000の共重合体を使用する。なお、ゴム粒子はゴムラテックスを用いて、スプレー乾燥法、フラッシュ乾燥法などのような方法で乾燥することにより得られる。

上記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、たとえばビスフェノールA、ビスフェノールF、臭素化ビスフェノールA、ビスフェノールADのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

N,N'-ジアルキル尿素誘導体、N,N'-ジアルキルチオ尿素誘導体、メラミン誘導体等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供する。潜在性硬化剤の配合量は、通常、上記エポキシ樹脂成分100部(重量部、以下同様)に対して5~20部、好ましくは5~15部の範囲で選定すればよい。5部未満であると、硬化が不十分となり、また20部を越えると、硬化物がもろくなり、接着強度が低下する傾向にある。

本発明に係る構造用接着剤は、上記所定割合のエポキシ樹脂成分(a~c)および潜在性硬化剤(d)を配合することにより構成されるが、必要に応じて通常の添加剤、たとえば充填剤(炭酸カルシウム、クレー、シリカ、タルクなど)、防錆材(トリポリリン酸二水素アルミニウム・2~4水和物、リン酸亜鉛など)、導電性材料[一般式: $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_x\text{O}_y$ (MeはMn, Ba, Co, Sr, Pb, Zn, Mg, Cdなどの2価金属)で示される酸化金属-酸化鉄の焼結複合体フェライトまたは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末、鉛、銅、パラジウム、アルミニウム、ニッケルな

本発明で用いるエポキシ樹脂成分は、上記(a)、(b)成分に(c)成分としてビスフェノールF型エポキシ樹脂を加えることにより構成され、これらの配合割合は、(a)成分50~80%、(b)成分10~40%、および残りが(c)成分となるように選定する。(a)成分が50%未満であると、耐寒剥離強度が低下し、また80%を越えると、常態での剥離低下となる。(b)成分が10%未満であると、剥離強度が低下し、また40%を越えると、粘度が高くなり、作業性が悪くなる。なお、(c)成分のビスフェノールF型は希釈効果を奏するもので、これに代えて、例えばビスフェノールA型を用いると、粘度が上昇して作業性が悪くなり、望ましくない。

本発明で用いる潜在性硬化剤(d)としては、100~200℃の温度範囲で活性化するのが使用されてよく、たとえばジシアンジアミド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、イミダゾールもしくはその誘導体(2-n-ヘプタンデシルイミダゾールなど)、イソフタル酸ジヒドラジド、

どの金属粉、酸化ルテニウム、酸化ビスマス、酸化イリジウムなどの酸化金属粉、カーボンブラック、グラファイト粉、銀コートガラス粉等)、可塑剤、溶剤等を適量配合されてよい。

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1~4および比較例1~5

下記表1に示す部数の成分をニーダーで混練した後、三本ロールに2回通し、再びニーダーにて脱泡攪拌を行い、接着剤を調製する。

(以下余白)

特開平4-145185 (4)

表 1

	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
ウレタン変性 エポキシ樹脂 A ①	50	60	70	80	40	90	—	—	—
ウレタン変性 エポキシ樹脂 B ②	—	—	—	—	—	—	40	50	60
ゴム変性エポ キシ樹脂③	40	30	20	10	50	—	50	40	30
ビスフェノー ルド型エポキ シ樹脂④	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ジシアンジア ミド	5	5	5	5	5	5	5	5	5
イミダゾール	3	3	3	3	3	3	3	3	3
炭酸カルシウム	50	50	50	50	50	50	50	50	50

注①) ポリエーテルトリオールとしてポリオキシ
シプロビル化グリセリン(分子量450)100
部とトリレンジイソシアネート118部を窒素
置換したフラスコ中にて混合し、80℃まで昇
温し、4時間攪拌しながら反応して末端NCO
プレポリマーを得る。次いで、このプレポリマ

ンキ化学工業(株)製、ラックスター6541G)
をスプレー乾燥法により得られたアクリロニ
トリル-ブタジエンゴム粒子20部とを加え、1
20℃で6時間反応させて、酸価0.2、エポ
キシ当量450のゴム変性エポキシ樹脂を得る。

④) 油化シエル(株)製、エビコート807

上記実施例1~4および比較例1~5の接着剤
についてそれぞれ、以下に示す剥離接着力試験を
行い、結果を表2に示す。

剥離接着力試験

JIS G3141の鋼板(0.8×25×15
0mm)の表面をトルエンで脱脂し、その表面に接
着剤を塗布した後、同様な表面を脱脂した鋼板を
重ねて押圧し(接着面積25cm²)、180℃で2
0分間加熱硬化させて試料とする。かかる試料を
常温(20℃)、高温(80℃)または低温(-30
℃)下に保持しながら、オートグラフ(島津製作所
製、DCS-5000)を用い、200mm/分の
引張速度で試料の90°剥離強度(kg・f/25mm)
を測定する。なお、低温剥離強度は20kg・f/

25部にビスフェノールAのジグリシジルエ
ーテル(エポキシ当量215、水酸基当量90
0)100部を加え、95℃で7時間反応させ
たエポキシ当量220のウレタン変性エポキシ
樹脂。

②) ポリテトラメチレンエーテルグリコール(分
子量1000)100部とトリレンジイソシア
ネート35部を窒素置換したフラスコ中にて混
合し、80℃まで昇温し、3時間攪拌しながら
反応して末端NCOプレポリマーを得る。次い
で、このプレポリマー45部にビスフェノール
Aのジグリシジルエーテル(エポキシ当量21
5、水酸基当量900)250部を加え、95
℃で7時間反応させたエポキシ当量200のウ
レタン変性エポキシ樹脂。

③) 攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコ
に、エポキシ当量215のビスフェノールA型
エポキシ樹脂(油化シエル(株)製、エビコート
807)80部と、カルボキシ化アクリロニ
トリル-ブタジエンゴムラテックス(大日本イ

25mm以上を合格とする。

表 2

		剥離強度(kg・f/25mm)		
		常温(20℃)	高温(80℃)	低温(-30℃)
実 施 例	1	29.9	18.8	24.0
	2	30.2	18.1	26.0
	3	31.0	17.7	28.9
	4	27.0	17.6	27.1
比 較 例	1	23.4	18.5	12.2
	2	17.8	17.6	20.3
	3	27.9	17.5	4.2
	4	26.3	18.2	5.7
	5	25.4	18.4	5.5

特許出願人 サンスター技研株式会社

代 理 人 弁理士 青山 保 ほか1名